

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire HN/fo-AM1497	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 01578	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08/06/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 10/06/1999
Déposant ATOFINA		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 décembre 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 00/77432 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: F16L 11/04

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01578

(22) Date de dépôt international: 8 juin 2000 (08.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/07322 10 juin 1999 (10.06.1999) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): COURT,
François [FR/FR]; Village de l'Eglise, F-27470 Fontaine
l'Abbé (FR). MERZIGER, Joachim [FR/FR]; 39,
rue de l'Yser, F-27000 Evreux (FR). BERTIN, Denis
[FR/FR]; Le Gall Gremonville, F-76970 Motteville (FR).
BUSSI, Philippe [FR/FR]; Résidence Clairval, Immeuble
Saphir, 4, chemin de la Planquette, F-27300 Bernay (FR).
LEIBLER, Ludwik [FR/FR]; 29, avenue de Lamballe,
F-75016 Paris (FR).

(74) Mandataire: NEEL, Henry; Atofina, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: TUBE FOR GASOLINE TRANSPORT

(54) Titre: TUBE POUR LE TRANSPORT D'ESSENCE

(57) Abstract: The invention concerns a tube having in its radial direction, from inside outwards, an inner layer, based on fluorinated resin (or polymer) and designed to be in contact with a circulating fluid, characterised in that the inner layer consists of a mixture comprising a semicrystalline thermoplastic fluorinated resin and a block copolymer ABC, the three blocks A, B and C being linked together in that order, each block being either a homopolymer, or a copolymer obtained from two or more monomers, block A being linked to block B and block B to block C by a covalent bond or an intermediate molecule linked to said blocks by a covalent bond and to the other block by another covalent bond. The invention is further characterised in that block A is compatible with the fluorinated resin, block B is incompatible with the fluorinated resin and is incompatible with block A, block C is incompatible with the fluorinated resin, block A and block B. The tube is shock-proof and hardly permeable to gasoline.

(57) Abrégé: Ce tube ayant dans sa direction radiale, de l'intérieur vers l'extérieur, une couche dite intérieure, à base d'une résine (ou polymère) fluorée et destinée à entrer en contact avec un fluide circulant, se caractérise en ce que la couche intérieure est formée d'un mélange comportant une résine fluorée thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc ABC, les trois blocs A, B et C étant reliés entre eux dans cet ordre, chaque bloc étant soit un homopolymère, soit un copolymère obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères, le bloc A étant relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente, et en ce que: le bloc A est compatible avec la résine fluorée, le bloc B est incompatible avec la résine fluorée et est incompatible avec le bloc A, le bloc C est incompatible avec la résine fluorée, le bloc A et le bloc B. Ce tube résiste aux chocs et est très peu perméable à l'essence.

WO 00/77432 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TUBE POUR LE TRANSPORT D'ESSENCE

La présente invention concerne des tubes pour le transport de fluides agressifs chimiquement ou de solvants et en particulier d'essence et notamment
5 pour amener l'essence du réservoir d'une automobile jusqu'au moteur.

Pour des raisons de sécurité et de préservation de l'environnement les constructeurs automobiles imposent à ces tubes à la fois des caractéristiques mécaniques comme la résistance et la flexibilité avec une bonne tenue aux chocs à froid (-40°C) ainsi qu'à température élevée (125°C), et également une
10 très faible perméabilité aux hydrocarbures et à leurs additifs, en particulier les alcools comme le méthanol et l'éthanol. Ces tubes doivent aussi avoir une bonne tenue aux carburants et aux huiles de lubrification du moteur.

Parmi les caractéristiques du cahier des charges de ces tubes, cinq sont particulièrement difficiles à obtenir conjointement de façon simple :

- 15 - tenue aux chocs à froid (-40°C) selon le test General Motor GM 213 M,
- tenue aux carburants (le carburant ne doit pas extraire des constituants du tube),
- tenue à température élevée (125°C),
- très faible perméabilité à l'essence,
- 20 - une bonne stabilité dimensionnelle du tube en utilisation avec le carburant notamment l'essence.

Dans les tubes de structures diverses, la tenue aux chocs à froid reste imprévisible avant d'avoir réalisé les tests normés de résistance aux chocs à froid.

25 Par ailleurs, il est déjà connu de la demande de brevet EP 0781799 que dans les véhicules automobiles, sous l'effet de la pompe à injection, l'essence circule à grande vitesse dans les canalisations reliant le moteur au réservoir. Dans certains cas, le frottement essence / paroi interne du tube peut générer des charges électrostatiques, dont l'accumulation peut conduire à une décharge
30 électrique (étincelle) capable d'enflammer l'essence avec des conséquences catastrophiques (explosion). Aussi, est-il nécessaire de limiter la résistivité superficielle de la face interne du tube à une valeur en général inférieure ou égale à 10^9 ohms et de préférence inférieure ou égale à 10^6 ohms. Il est connu

d'abaisser la résistivité superficielle de résines ou matériaux polymériques en leur incorporant des matériaux conducteurs et/ou semi-conducteurs tels que le noir de carbone, les fibres en acier, les fibres de carbone, les particules (fibres, plaquettes, sphères) métallisées avec de l'or, de l'argent ou du nickel.

5 Parmi ces matériaux, le noir de carbone est plus particulièrement employé, pour des raisons économiques et de facilité de mise en oeuvre. En dehors de ses propriétés électroconductrices particulières, le noir de carbone se comporte comme une charge telle que par exemple le talc, la craie, le kaolin. Ainsi, l'homme de l'art sait que lorsque le taux de charges augmente, la viscosité
10 du mélange polymère / charge augmente. De même, lorsque le taux de charge augmente, le module de flexion du polymère chargé augmente. Ces phénomènes connus et prévisibles sont explicités dans "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics" édité par H.S. Katz et J.V. Milewski - Van Nostrand Reinhold Company - ISBN 0-442-25372-9, voir en particulier le chapitre 2,
15 section II pour les charges en général et le chapitre 16, Section VI pour le noir de carbone en particulier.

Quant aux propriétés électriques du noir de carbone, le bulletin technique "Ketjenblack EC - BLACK 94/01" de la société AKZO NOBEL indique que la résistivité de la formulation chute très brutalement lorsqu'un taux critique de noir
20 de carbone, appelé seuil de percolation, est atteint. Lorsque le taux de noir de carbone augmente encore, la résistivité diminue rapidement jusqu'à atteindre un niveau stable (zone de plateau). On préfère donc, pour une résine donnée, opérer dans la zone de plateau, où une erreur de dosage n'aura qu'une faible influence sur la résistivité du compound.

25 Il est déjà connu dans l'état de la technique des tubes pour le transport d'essence ayant une structure comportant du Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF).

Ainsi EP 0558373 A2 décrit un tube, à base de polyamide, constitué d'une couche extérieure en polyamide et d'une couche intérieure en PVDF liées
30 entre elles par un liant d'adhésion. Grâce à sa couche intérieure en PVDF d'une épaisseur de 250 μm , ce tube présente une très bonne imperméabilité aux hydrocarbures et à leurs additifs et ne présente pas de phénomène d'extraction

de ses constituants par le contact dynamique avec le carburant, le PVDF ne comportant pas de composés extractibles.

Ce tube connu présente cependant une résistance aux chocs insuffisante dans le test GM 213M, test actuel plus sévère que les tests de
5 résistance au choc à - 40°C selon la norme DIN 73378 ou selon la norme DIN 53453.

La demande internationale WO 94/25524 décrit un tube multicouche à base de polyamide et constitué d'une couche extérieure en polyamide, d'une couche intérieure en polymère fluoré, notamment du PVDF, et d'un liant
10 d'adhésion à base d'un polymère A ayant des groupes glutarimide, anhydride glutarique, acide carboxylique, et ester carboxylique.

La demande internationale WO 95/11947 décrit un tube à essence comprenant une couche intérieure de PVDF, une couche extérieure de polyamide et une couche de liant d'adhésion à base d'un polymère A comportant
15 des groupes anhydride glutarique, acide carboxylique et ester carboxylique.

Le brevet européen 0637511 B décrit un composite thermoplastique multicouche, contenant :

I. au moins une couche à base d'un mélange à mouler constitué de polyamide, et

20 II. au moins une couche voisine de la couche I, à base d'un mélange à mouler constitué d'un mélange :

a) de poly(fluorure de vinylidène), et

b) de polyglutarimide,

les couches étant liées l'une à l'autre par une liaison dynamique.

25 Cependant il est prévu que pour augmenter la résistance au choc à froid, les polyglutarimides peuvent encore contenir des modifiants chocs, par exemple des polymères coeur / écorce ayant un coeur en poly(acrylate de butyle) et une écorce en poly(méthacrylate de méthyle) et/ou en polyglutarimide. Ce brevet ne décrit pas le comportement de résistance aux chocs de ces structures, en
30 particulier dans le test GM 213M.

Par ailleurs H. RIES dans " MULTILAYER-PLASTICS FUEL LINES , Kunststoffe 85 (1995)11, pp. 1933-1936", énonce que le meilleur effet barrière est obtenu quand l'essence est en contact direct avec la couche barrière (en

PVDF), mais que de tels tubes ne sont pas utilisés car ils n'ont pas la résistance aux chocs à basses températures du PA12 .

Un premier but de la présente invention est d'obtenir un tube destiné à transporter des fluides agressifs chimiquement ou des solvants et en particulier de l'essence et ses additifs, et devant résister au test chocs GM 213M tout en ayant une excellente propriété barrière à ces fluides ou solvants.

La Demanderesse a constaté qu'à la date de la présente demande de brevet, il n'existait pas de structure de tube qui soit résistante au test GM 213M et dont la couche interne, destinée à être en contact avec des fluides agressifs chimiquement ou des solvants et en particulier avec de l'essence, soit à base d'un polymère fluoré.

Un second but de la présente invention est d'obtenir un tube ayant les mêmes propriétés que celui ci-dessus à l'exception du fait que sa couche intérieure destinée à entrer en contact avec l'essence est électroconductrice.

Le premier but est obtenu par un tube ayant dans sa direction radiale, de l'intérieur vers l'extérieur, une couche dite intérieure, à base d'une résine (ou polymère) fluorée et destinée à entrer en contact avec un fluide circulant, caractérisé en ce que la couche intérieure est formée d'un mélange comportant une résine fluorée thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc ABC, les trois blocs A, B, et C étant reliés entre eux dans cet ordre, chaque bloc étant soit un homopolymère soit un copolymère obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères, le bloc A étant relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente, et en ce que :

- le bloc A est compatible avec la résine fluorée,
- le bloc B est incompatible avec la résine fluorée et est incompatible avec le bloc A,
- le bloc C est incompatible avec la résine fluorée, le bloc A et le bloc B.

Le tube ainsi obtenu résiste au test chocs GM 213M tout en ayant d'excellente propriété barrière à l'essence et à ses additifs.

Avantageusement, le tube est dicouche et comporte une couche extérieure en polyamide ou en un mélange de polyamide et de polyoléfine à

matrice polyamide, la couche intérieure et la couche en polyamide ou à matrice polyamide étant solidaires.

Avantageusement, le tube est dicouche et comporte une couche extérieure en polyamide ou en un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, la couche intérieure et la couche en polyamide ou à matrice polyamide étant rendues solidaires par l'ajout d'un composé acrylique fonctionnel au mélange de la couche intérieure.

En général, le tube est tricouche et comporte une couche extérieure en polyamide ou en un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, la couche intérieure et la couche en polyamide ou à matrice polyamide étant rendues solidaires par un liant d'adhésion disposé entre elles.

De préférence, le tube est multicouche et comporte une couche en polyamide ou en un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, la couche intérieure et la couche en polyamide ou à matrice polyamide étant rendues solidaires par une succession de couches intermédiaires qui, chacune, est solidaire de ses couches adjacentes.

Le second but de la présente invention est atteint par un tel tube qui se caractérise en ce que le mélange de la couche intérieure contient une charge dispersée de noir de carbone électroconducteur en une quantité suffisante pour conférer à cette couche intérieure une conductivité surfacique inférieure ou égale à $10^9 \Omega$ et de préférence inférieure ou égale à $10^6 \Omega$.

De préférence, la couche qui suit dans une direction radiale du tube, de l'intérieur vers l'extérieur, la couche intérieure chargée de noir de carbone, est de même nature polymérique mais ne contient pas de charge électroconductrice ou de quantité électriquement significative de noir de carbone. Par quantité électriquement significative, on entend une quantité telle qu'elle produit une résistivité surfacique sur tube inférieure ou égale à $10^9 \Omega$.

L'expression ci-dessus : "même nature polymérique" signifie qu'il s'agit de polymère fluoré semi-cristallin majoritaire en poids, ce polymère pouvant également être mélangé à un tribloc ABC et même être de composition identique à la composition de la couche intérieure, sans contenir toutefois de quantité significative de noir de carbone.

Les tubes électroconducteurs ainsi obtenus résistent au test chocs GM 213M tout en conservant d'excellentes propriétés barrières à l'essence et à ses additifs et ne présentent pas d'extractibles.

Le bloc A d'un copolymère ABC est considéré comme compatible avec la
5 résine fluorée si le polymère A identique à ce bloc (donc sans séquences B et C) est compatible avec cette résine à l'état fondu. De même, les blocs A et B sont considérés comme compatibles si les polymères A et B identiques à ces blocs sont compatibles. D'une manière générale, par compatibilité entre deux polymères, on entend l'aptitude de l'un à se dissoudre dans l'autre à l'état fondu
10 ou bien leur miscibilité totale.

Dans le cas contraire les polymères ou blocs sont dits incompatibles.

Plus l'enthalpie de mélange de deux polymères est faible, plus grande est leur compatibilité. Dans certains cas, il y a une interaction spécifique favorable entre les monomères qui se traduit par une enthalpie de mélange
15 négative pour les polymères correspondants. Dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre des polymères compatibles dont l'enthalpie de mélange est négative ou nulle.

L'enthalpie de mélange ne peut cependant pas être mesurée de manière classique pour tous les polymères, et donc la compatibilité ne peut qu'être
20 déterminée de manière indirecte, par exemple par des mesures d'analyse viscoélastique en torsion ou en oscillation ou encore par analyse calorimétrique différentielle.

Pour des polymères compatibles, on peut détecter 2 Tg pour le mélange : l'une au moins des deux Tg est différente des Tg des composés purs et se situe
25 dans la plage de températures comprise entre les deux Tg des composés purs. Le mélange de deux polymères totalement miscibles présente une seule Tg.

D'autres méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour mettre en évidence la compatibilité des polymères, telles que mesures de turbidité, mesures de diffusion de la lumière, mesures infrarouge (L. A Utracki, Polymer
30 Alloys and Blends, pp 64-117).

Des polymères miscibles ou compatibles sont répertoriés dans la littérature, voir par exemple J. Brandrup and E.H. Immergut : Polymer Handbook, 3rd Edition, Wiley & Sons 1979, New York 1989, pp. VI/348 à VI/364 ; O. Olabisi,

L. M. Robeson and M. T. Shaw : Polymer Miscibility, Academic Press, New York 1979, pp. 215-276 ; L.A. Utracki : Polymer Alloys and Blends, Hanser Verlag, München 1989. Les listes figurant dans ces références sont données à titre illustratif et ne sont, bien entendu, pas exhaustives.

5 Avantageusement, la résine fluorée est choisie parmi :

- les homo- et copolymères de fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère fluoré tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3), le tétrafluoroéthylène (TFE),
- 10 - les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3),
- les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2 et/ou VF3.

15 De préférence, la résine fluorée est du Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF).

 Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s⁻¹ à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont particulièrement bien
20 adaptés à la coextrusion en mélange avec les triblocs ABC.

 De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s⁻¹ à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

 Ainsi, le PVDF commercialisé sous la marque KYNAR® 710 de viscosité
25 allant de 400 à 500 Pa.s est très adapté à la coextrusion lorsqu'il est mélangé aux triblocs ABC. Cette viscosité est mesurée de la même manière que précédemment.

 Le copolymère à blocs comportant au moins trois blocs A, B et C est tel que le bloc A est relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une ou
30 plusieurs liaisons simples covalentes. Dans le cas de plusieurs liaisons covalentes, entre le bloc A et le bloc B et/ou entre le bloc B et le bloc C, il peut y avoir un seul motif ou un enchaînement de motifs servant à joindre les blocs entre eux. Dans le cas d'un seul motif, ce dernier peut provenir d'un monomère

dit modérateur utilisé dans la synthèse du tribloc. Dans le cas d'un enchaînement de motifs, celui-ci peut être un oligomère résultant d'un enchaînement d'unités monomères d'au moins deux monomères différents dans un ordre alterné ou aléatoire. Un tel oligomère peut relier le bloc A au bloc B et le même oligomère
5 ou un oligomère différent peut relier le bloc B au bloc C.

De préférence, le bloc B a une température de transition vitreuse $Tg(B)$, mesurée par analyse thermique différentielle, allant de -100°C à -50°C . En effet, le bloc B étant alors de nature thermoplastique du fait de l'existence d'une température de transition vitreuse, cette basse $Tg(B)$ confère au bloc B des
10 propriétés élastomériques à -40°C , température du test chocs GM 213 M.

Avantageusement, le bloc B est choisi parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, partiellement ou totalement hydrogénés.

15 De préférence, le bloc B est un bloc polybutadiène ayant une température de transition vitreuse $Tg(B)$, mesurée par analyse thermique différentielle, allant de -100°C à -50°C .

De préférence, le bloc C a une température de transition vitreuse $Tg(C)$ ou une température de fusion $Tf(C)$ supérieure à la $Tg(B)$ du bloc B.

20 Cette caractéristique confère la possibilité que le bloc C soit à l'état vitreux soit dans un état partiellement cristallin et le bloc B à l'état élastomérique, pour une même température d'utilisation Tp .

D'après la présente invention, il est possible de choisir la nature des blocs B pour avoir une certaine $Tg(B)$ déterminée et ainsi, à la température d'utilisation
25 Tp du matériau ou de l'objet formé à partir du mélange, d'avoir un état élastomérique ou souple de ces polymères blocs B. Par contre, les polymères blocs C pouvant avoir une $Tg(C)$ ou une Tf supérieure à la $Tg(B)$, ils peuvent être dans un état vitreux relativement rigide à la même température d'utilisation.

Comme les blocs C sont incompatibles avec la ou les résines
30 thermoplastiques, les blocs A et les blocs B, ils forment une phase discrète rigide à l'intérieur du matériau en formant des nanodomains inclus dans le matériau et servant d'ancrages dans la zone d'une des extrémités de chaque bloc B. L'autre extrémité de chaque bloc B est relié à un bloc A qui possède une forte affinité

avec la ou les résines thermoplastiques semi-cristallines. Cette forte affinité procure un second ancrage dans la zone de la seconde extrémité du bloc B.

Avantageusement, le bloc A est choisi parmi les homo- et copolymères d'(alkyl)acrylate d'alkyle et par exemple de méthacrylate de méthyle (MAM) et/ou
5 d'acrylate de méthyle ou d'éthyle et/ou celles dérivant d'acétate de vinyle.

Avantageusement, le bloc A est du Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

De préférence, ce PMMA est syndiotactique et sa température de transition vitreuse $T_{g(A)}$, mesurée par analyse thermique différentielle, est de
10 $+120^{\circ}\text{C}$ à $+140^{\circ}\text{C}$.

Les triblocs qui contiennent des séquences dérivant d'(alkyl)acrylate d'alkyle peuvent notamment être préparés par polymérisation anionique par exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

15 Avantageusement, le bloc C est choisi parmi les homopolymères ou les copolymères du styrène ou de l' α -méthylstyrène.

De préférence, le tribloc ABC est du Poly (méthyle méthacrylate-*b*-butadiène-*b*-styrène).

Avantageusement, le mélange de la résine fluorée thermoplastique semi-
20 cristalline et du copolymère tribloc ABC avec éventuellement les produits secondaires de sa synthèse, contient en poids au moins 50 % et de préférence de 70 à 97 % de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids du copolymère tribloc de masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) supérieure ou égale à 20000 g.mol^{-1} , et de préférence
25 comprise entre 50000 et 200000 g.mol^{-1} , avec éventuellement ses produits secondaires, constitué de :

- 20 à 93 et de préférence de 30 à 70 parties en poids de séquences A,
- 5 à 68 et de préférence de 10 à 40 parties en poids de séquences B,
- 2 à 65 et de préférence de 5 à 40 parties en poids de séquences C,

30 les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) fluorées(s) avec le copolymère à blocs et éventuellement ses produits secondaires, sans tenir compte dans ces pourcentages de la présence éventuelle d'autres additifs.

Avantageusement, le mélange de la résine fluorée thermoplastique semi-cristalline et du copolymère tribloc ABC a une viscosité à 230°C, pour un gradient de 100 s^{-1} allant de 200 Pa.s à 4000 Pa.s. De préférence cette viscosité va de 300 Pa.s à 2000 Pa.s.

5 Avantageusement, le mélange se caractérise en ce qu'il comprend du poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) en tant que résine fluorée thermoplastique et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

10 La demanderesse a constaté de manière surprenante que dans le cas des triblocs, les produits secondaires issus de la synthèse, tels que les diblocs ou les homopolymères, n'étaient pas préjudiciables aux propriétés mécaniques du mélange selon la présente invention à la différence des compositions de l'art antérieur à base de dibloc et de PVDF. Pour ces dernières compositions connues, la présence de ces homopolymères est particulièrement néfaste pour
15 les propriétés du matériau et nécessite donc impérativement une purification coûteuse.

Ainsi le mélange selon l'invention comportant un copolymère tribloc ABC peut contenir, comme produits secondaires de sa synthèse, un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C.

20 De même, le mélange selon l'invention comportant un copolymère tribloc ABC peut contenir, comme produits secondaires de sa synthèse, un copolymère dibloc A-B et éventuellement de l'homopolymère A.

En effet, la synthèse d'un copolymère tribloc se fait préférentiellement en réunissant successivement le bloc A au bloc B puis au bloc C ou inversement le
25 bloc C au bloc B puis au bloc A suivant la nature des trois blocs A, B et C. Le bloc A étant par définition celui qui est compatible avec la résine fluorée semi-cristalline.

Le mélange peut aussi contenir des copolymères blocs linéaires symétriques ou en étoiles du type ABA ou CBC.

30 Avantageusement, pour 100 grammes d'un mélange de polymère fluoré et de copolymères tribloc ABC, contenant 100-x grammes de polymère fluoré et x grammes de copolymères tribloc ABC, la quantité totale en poids de ces

homopolymères A, C ou copolymères blocs AB, BC, ABA et CBC est inférieure à 3 fois la quantité x de triblocs ABC contenu dans le mélange.

Les mélanges selon l'invention peuvent également contenir divers additifs et/ou charges et/ou colorants et/ou pigments, organiques ou minéraux, 5 macromoléculaires ou non, bien connus dans la littérature.

A titre d'exemples non limitatifs de charges insolubles dans ces mélanges, on peut citer le mica, l'alumine, le talc, le dioxyde de titane, le noir de carbone, notamment le noir de carbone électroconducteur, les fibres de verre, de carbone, des composés macromoléculaires.

10 A titre d'exemples non limitatifs d'additifs, on peut citer les agents anti-U.V., les agents ignifugeants, les agents de transformation ("processing aids").

La somme de ces additifs et charges diverses représente en général moins de 20 % de la masse totale du mélange de résine fluorée thermoplastique avec le tribloc ABC et ses homopolymères et / ou copolymères 15 apparentés évoqués ci-dessus.

Par polyamide au sens de la présente invention, on entend les polyamides ou PA qui contiennent des motifs aliphatiques et/ou cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

On peut citer les polyamides obtenus par polycondensation d'un ou 20 plusieurs lactames, d' α,ω -aminoacides préférés sont les acides 10-aminododécanoïque, 11-aminoundécanoïque, 12-aminododécanoïque.

Les diamines aliphatiques sont des α,ω -diamines contenant entre les groupes amino terminaux au moins 6 atomes de carbone, de préférence de 6 à 10. La chaîne carbonée peut être linéaire (polyméthylènediamine) ou ramifiée ou 25 encore cycloaliphatique. Des diamines préférées sont l'hexaméthylènediamine (HMDA), la dodécaméthylènediamine, la décaméthylènediamine.

Les diacides carboxyliques peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques. Les diacides carboxyliques aliphatiques sont des α,ω -diacides carboxyliques possédant au moins 4 atomes de carbone (non compris les 30 atomes de carbone des groupes carboxyliques), de préférence au moins 6, dans la chaîne carbonée linéaire ou ramifiée. Les diacides sont les acides azélaïque, sébacique et 1,12-dodécanoïque. A titre d'illustration de tels PA, on peut mentionner :

- le polyhexaméthylènesébacamide (PA-6,10),
le polyhexaméthylènedodécanediamide (PA-6,12),
le poly(undécanoamide) (PA-11),
le poly(lauro lactame (2-Azacyclotridécanone) (PA-12),
5 le polydodécaméthylènedodécanediamide (PA-12,12),
le polycapronamide (PA-6),
le polyhexaméthylèneadipamide (PA-6,6).

Les PA ont une masse moléculaire moyenne en nombre Mn en général supérieure ou égale à 5000. Leur viscosité inhérente (mesurée à 20°C pour un
10 échantillon de 0,5 g dans 100 g de méta-crésol) est en général supérieure à 0,7.

Avantageusement, on utilise le polyamide 11 ou le polyamide 12. Avantageusement, le polyamide de la couche extérieure est plastifié par des plastifiants usuels tels que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA) et les polymères comprenant des blocs polyamides et des blocs polyéthers. Ces
15 polymères à blocs résultent de la condensation de blocs polyamides à extrémités carboxyliques avec, soit des polyétherdiols, soit des polyétherdiamines, soit un mélange de ces polyéthers. Cette couche extérieure peut contenir aussi des additifs anti-oxydants et des charges usuelles telles que du noir de carbone. D'une manière générale, les plastifiants du type blocs polyamides et blocs
20 polyéthers pouvant être ajoutés dans la couche extérieure sont ceux décrits dans la demande de brevet FR 94 14521.

On entend par matrice polyamide les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un ou
25 plusieurs lactames tels que caprolactame, oenantholactame et lauro lactame ;
- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylène-diamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylyènediamine, le bis-p-aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les
30 acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique ;

ou des mélanges de tous ces monomères ce qui conduit à des copolyamides.

On peut utiliser des mélanges de polyamide. On utilise avantageusement le PA-6 et le PA-6,6 et le PA 12.

On entend par polyoléfines des polymères comprenant des motifs oléfines tels que par exemple des motifs éthylène, propylène, butène-1, et leurs
5 homologues supérieurs.

A titre d'exemple, on peut citer :

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères de l'éthylène avec des α -oléfines. Ces produits pouvant être greffés par des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés tels que l'anhydride maléique ou des époxydes insaturés
10 tels que le méthacrylate de glycidyle.

- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi (i) les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters (ii) les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, (iii) les acides dicarboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs hémiesters, leurs anhydrides (iv) les
15 époxydes insaturés.

Ces copolymères de l'éthylène pouvant être greffés par des anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés ou des époxydes insaturés.

- les copolymères blocs styrène / éthylène-butène / styrène (SEBS) éventuellement maléisés.

20 On peut utiliser des mélanges de deux ou plusieurs de ces polyoléfines.
On utilise avantageusement :

- le polyéthylène,
- le propylène,
- les copolymères de l'éthylène et d'une α -oléfine,
25 - les copolymères de l'éthylène / d'un (méth)acrylate d'alkyle,
- les copolymères de l'éthylène / d'un (méth)acrylate d'alkyle / de l'anhydride maléique, l'anhydride maléique étant greffé ou copolymérisé,
- les copolymères de l'éthylène / d'un (méth)acrylate d'alkyle / du méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle étant greffé ou
30 copolymérisé.

Il est recommandé pour faciliter la formation de la matrice de polyamide, et si les polyoléfines ont peu ou pas de fonctions pouvant faciliter la compatibilisation, d'ajouter un agent compatibilisant.

L'agent compatibilisant est un produit connu en soi pour compatibiliser les polyamides et les polyoléfines.

On peut citer par exemple :

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères éthylène propylène, 5 copolymères éthylène-butène, tous ces produits étant greffés par de l'anhydride maléique ou du méthacrylate de glycidyle.
- les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique, l'anhydride maléique étant greffé ou copolymérisé,
- les copolymères éthylène / acétate de vinyle / anhydride maléique, 10 l'anhydride maléique étant greffé ou copolymérisé,
- les deux copolymères précédents dans lesquels l'anhydride maléique est remplacé par le méthacrylate de glycidyle,
- les copolymères éthylène / acide (méth)acrylique éventuellement leurs sels,
- 15 - le polyéthylène, le propylène ou les copolymères éthylène propylène, ces polymères étant greffés par un produit présentant un site réactif avec les amines ; ces copolymères greffés étant ensuite condensés avec des polyamides ou des oligomères polyamides ayant une seule extrémité amine.

Ces produits sont décrits dans les brevets FR 2 291 225 et EP 342 066 20 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

La quantité de polyamide formant la matrice dans la couche intérieure peut être comprise entre 50 et 95 parties pour 5 à 50 parties de polyoléfines.

La quantité de compatibilisant est la quantité suffisante pour que la polyoléfine se disperse sous forme de nodules dans la matrice polyamide. Elle 25 peut représenter jusqu'à 20 % du poids de la polyoléfine. On fabrique ces polymères de la couche intérieure par mélange de polyamide, de polyoléfine et éventuellement de compatibilisant selon les techniques usuelles de mélange à l'état fondu (bi vis, Buss, monovis).

Avantageusement, la couche contenant du polyamide forme une matrice 30 de polyamide 6 (PA-6) ou 66 (PA-6,6) dans laquelle sont dispersés, soit des nodules d'un mélange de polyéthylène basse densité et de copolymère d'éthylène de (méth)acrylate d'alkyl et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle, soit des nodules de polypropylène.

De tels produits sont décrits dans les brevets US 5070145 et EP 564 338.

Dans le cas du polypropylène, on ajoute un compatibilisant qui est avantageusement un copolymère éthylène / propylène majoritaire en nombre de motifs propylène, greffé par l'anhydride maléique, puis condensé ensuite avec des oligomères mono aminés de caprolactame.

La couche de liant permet une bonne adhésion entre la couche en polyamide ou la couche de mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide et la couche intérieure mélange de polymère fluoré et de tribloc ABC éventuellement chargé de noir de carbone électroconducteur.

A titre d'exemple de liant, on peut citer :

un liant tel que décrit dans la demande brevet EP 0816460 A1.

Le liant peut être choisi parmi les polymères greffés énoncés ci-dessus et dont certains sont commercialisés par la société ELF ATOCHEM S.A. sous la marque OREVAC®.

Le mélange PA, PE à matrice PA peut être choisi parmi les produits commercialisés par la société ELF ATOCHEM S.A. sous la marque ORGALLOY®.

Ainsi, à titre d'exemple on peut produire un tube selon la présente invention ayant la structure suivante :

PA / liant / polymère fluoré + tribloc ABC avec éventuellement ses produits secondaires de synthèse.

Avantageusement, la couche intérieure chargée de noir de carbone électroconducteur a une épaisseur allant de 25 à 400 μm et de préférence de 75 à 200 μm .

La couche suivante en direction de l'extérieur et ne contenant pas de noir de carbone électroconducteur ou en contenant une quantité non électriquement significative, a en général une épaisseur d'au moins 50 μm et de préférence de 50 à 500 μm .

La couche de liant a une épaisseur en général d'au moins 10 μm et de préférence de 25 à 100 μm .

La ou les couches suivantes vers l'extérieure ont une épaisseur totale en général d'au moins 300 μm et de préférence de 400 à 800 μm .

De préférence, le tube selon la présente invention se caractérise par un diamètre extérieur allant de 6 à 12 mm, une épaisseur totale de 0,495 mm à 1,90 mm,

une épaisseur de 25 à 300 μm pour la couche intérieure chargée de C
5 électroconducteur,

une épaisseur de 50 à 500 μm pour la couche intermédiaire,

une épaisseur de 20 à 100 μm pour la couche de liant,

une épaisseur de 400 à 800 μm pour la couche extérieure ou les autres couches.

10 Ces tubes multicouches peuvent être cylindriques de diamètre externe constant, ou annelés.

Les tubes de diamètre externe constant peuvent être fabriqués de manière classique par coextrusion.

De manière classique, ces tubes peuvent comporter des gaines de
15 protection notamment en caoutchouc pour les protéger des points chauds du moteur.

Quant aux tubes utilisés dans les stations-service, le diamètre extérieur est en général de 20 à 120 mm et leur épaisseur de 0,8 à 14 mm. Les épaisseurs de liant et de couche intérieure restent identiques à celles citées ci-
20 dessus. Les tubes peuvent être renforcés par toutes les méthodes usuelles.

La présente invention sera mieux comprise à l'aide de la partie expérimentale suivante donnée à titre seulement illustratif de la présente invention.

25 **Partie expérimentale :**

Produits utilisés :

- PVDF

Les produits commerciaux (ELF ATOCHEM) vendus sous la marque
30 KYNAR[®] sont des homopolymères ou copolymères à base de VF2.

Le KYNAR[®]710 est un homopolymère PVDF disponible sous forme de granulés ; sa température de fusion est de 170°C et sa viscosité mesurée avec un rhéomètre capillaire à 230°C et 100 s⁻¹ est comprise entre 400 et 700 Pa.s.

Le KYNAR®720 est un homopolymère PVDF disponible sous forme de granulés ; sa température de fusion est de 170°C et sa viscosité mesurée avec un rhéomètre capillaire à 230°C et 100 s⁻¹ est comprise entre 750 et 1050 Pa.s.

Le KYNAR®740 est un homopolymère PVDF disponible sous forme de granulés ; sa température de fusion est de 170°C et sa viscosité mesurée avec un rhéomètre capillaire à 230°C et 100 s⁻¹ est comprise entre 1500 et 2250 Pa.s.

-Plastifiant du PVDF : Di-butyl sébaçate

10 -PA

PA12 : Le Polyamide utilisé est un polyamide 12 commercial d'Elf Atochem, référencé MA4411. Ce produit est constitué de :

- 85% de polyamide 12 ayant une viscosité inhérente de 1.65,
- 7% de n-butylbenzène sulfonamide (BBSA) qui est un plastifiant,
- 15 - 6% d'élastomère thermoplastique à base de polyétherblocamide de dureté Shore D égale à 55 et de point de fusion 159°C,
- 2% d'additifs (colorants noirs, lubrifiants, stabilisants).

-Additif choc : EXL3600 est un additif choc de type MBS, de structure coeur/écorce et est commercialisé par la société Rohm et Haas. Il est à base de méthacrylate de méthyle de butadiène et de styrène.

- Liant :

Le produit utilisé, désigné Liant1, est un liant à base de KYNAR®720 contenant notamment des additifs MBS et d'autres additifs comme ceux décrits dans les brevets ELF ATOCHEM (brevet WO 94/25524 et WO 95/11947) :

- 50% de PVDF KYNAR® 720,
- 35% de EXL3600,
- 15% d'acrylique fonctionnel, qui est un copolymère de MMA et de moins de 5% d'acide méthacrylique et d'anhydride glutarimique.

Ce liant permet d'assurer une excellente adhésion entre une couche de polyamide et une couche de PVDF.

-Noir de Carbone :

Commercialisé par la société M.M.M sous la dénomination « Ensaco 250Granular » et caractérisé par une absorption DBP d'environ 190 ml/g et par une surface BET d'environ 35m²/g.

5

-Tribloc :

Un tribloc désigné par PMMA-PB-PS correspond à un terpolymère tribloc Poly (méthyle méthacrylate-*b*-butadiène-*b*-styrène).

10

Exemple 1

Un tribloc PMMA-PB-PS, référencé ABC1 (58-20-22) a les caractéristiques suivantes : la masse moléculaire en nombre (Mn) des séquences PMMA est de 65700 g.mol⁻¹, la Mn des séquences PB est 22800 et celle des blocs PS est de 25000. Le bloc PMMA représente 58% en fraction
15 massique de la masse totale du tribloc, le bloc PB représente 20% en fraction massique de la masse totale du tribloc, et le bloc PS représente les 22% restants. Il est préparé selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987.

Le produit obtenu, ABC1* contient en plus du tribloc ABC1 une certaine
20 quantité de dibloc BC1 qui est un intermédiaire de synthèse, le dibloc BC1 a un bloc PS de Mn 25000 et un bloc PB de Mn 22800. La composition du produit ABC1* est de 60% en masse de tribloc ABC1 et de 40% en masse de dibloc BC1. Lors de la synthèse du tribloc ABC1, une certaine quantité de dibloc BC1 est prélevée en cours de synthèse afin d'être utilisée dans certains exemples de
25 formulations.

Mise en œuvre des mélanges :

Les granulés de PVDF et les granulés du produit ABC1* sont mélangés à sec et introduits dans une machine de mélange de type comalaxeur à l'état fondu de marque BUSS, dont le diamètre de la vis malaxante est de 46 mm. La
30 température de transformation est de 230°C avec un débit matière de 15kg/heure.

Différentes formulations de mélanges de PVDF avec un tribloc ou avec d'autres additifs sont réalisées selon ce protocole, pour la liste complète se reporter au tableau I.

Tableau I
Compositions réalisées

Référence	PVDF	Additif	Composition en fraction massique	Viscosité à 230°C (Pa.s)
Témoin1	KYNAR®710	Tribloc ABC1*	100 / 0	400-500
Formulation1	KYNAR®710	Tribloc ABC1*	85 / 15	700-800
Formulation2	KYNAR®710	Tribloc ABC1*	75 / 25	900-1000
Témoin2	KYNAR®710	dibloc BC1	75 / 25	700-800
Témoin3	KYNAR®720	Tribloc ABC1*	100 / 0	800-900
Formulation3	KYNAR®720	Tribloc ABC1*	85 / 15	1000-1100
Formulation4	KYNAR®720	Tribloc ABC1*	75 / 25	1100-1200
Témoin4	KYNAR®720	CS	75 / 25	1100-1200
Témoin5	KYNAR®720	Plastifiant/CS	75 / 5 / 20	900-1000
Témoin6	KYNAR®740	Tribloc ABC1*	100 / 0	1800-1900
Formulation5	KYNAR®740	Tribloc ABC1*	85 / 15	1900-2000
Formulation6	KYNAR®740	Tribloc ABC1*	75 / 25	2000-2100

- 5 CS : Coeur/écorce (Core shell) commercial EXL 3600, utilisé comme additif choc
Plastifiant : Di Butyl sébaçate

Mise en oeuvre des tubes :

Les granulés issus du compoundage sont mis en œuvre sur une machine classique de coextrusion à une température de 230°C pour réaliser des tubes tricouches. Cette technologie est décrite dans de nombreux ouvrages (par
5 exemple : « plastics extrusion technology », Editeur F. HENSEN, 1988, 738 pages, ISBN : 0-19-520760-2).

La couche extérieure est constituée de PA12 MA4411, dont la composition a été décrite précédemment, elle a une épaisseur de 750µm.

La couche intermédiaire est constituée de liant à base de PVDF désigné liant1,
10 dont la composition a été décrite précédemment, elle a une épaisseur de 50µm.

La couche interne (couche en contact avec l'essence) est constituée des formulations décrites dans le tableau I, elle a une épaisseur de 200µm.

La vitesse de tirage est de 15m/min.

Les caractéristiques des différents tubes réalisés sont rappelées dans le tableau
15 II.

Tableau II

Tubes tricouches réalisés, diamètre extérieur 8 mm, épaisseur 1 mm.

Structure	Epaisseurs des couches (µm)	Coextrusion* Vit. tirage en m / min	Résultats Choc GM213M** à – 40°C
PA12 / Liant1 / Témoin1	750 / 50 / 200	15	10/10
PA12 / Liant1 / Formulation1	750 / 50 / 200	15	0/10
PA12 / Liant1 / Formulation2	750 / 50 / 200	15	0/10
PA12 / Liant1 / Témoin2	750 / 50 / 200	15	10/10
PA12 / Liant1 / Témoin3	750 / 50 / 200	15	10/10
PA12 / Liant1 / Formulation3	750 / 50 / 200	15	0/10
PA12 / Liant1 / Formulation4	750 / 50 / 200	15	0/10
PA12 / Liant1 / Témoin4	750 / 50 / 200	15	8/10
PA12 / Liant1 / Témoin5	750 / 50 / 200	15	6/10
PA12 / Liant1 / PA12	750 / 50 / 200	15	0/10
PA12 / Liant1 / Témoin6	750 / 50 / 200	10	N.E.
PA12 / Liant1 / Formulation5	750 / 50 / 200	10	N.E.
PA12 / Liant1 / Formulation6	750 / 50 / 200	7	N.E.

5 N.E. signifie non effectué.

*: lorsque la coextrusion peut être réalisée dans les conditions industrielles (à une vitesse de tirage de 15m/min), le tube obtenu est de bonne qualité. En revanche, lorsque la formulation est trop visqueuse (>1500Pa.s), on est obligé de diminuer la vitesse de tirage, le tube obtenu n'a pas des caractéristiques dimensionnelles satisfaisantes.

10

** : les résultats de choc GM sont exprimés en nombre de tubes cassés ou fendus pour dix tubes impactés. La norme prévoit qu'une structure passe le choc GM213M s'il n'y a aucune casse ou fissure pour dix tubes impactés (0/10), sinon la structure n'est pas considérée satisfaisante. Il est important de noter qu'une fissure fine peut ne pas être détectée à l'œil. La norme prévoit que la pression d'éclatement du tube soit mesurée avant et après le test de choc. Pour qu'un tube passe le test il est nécessaire que la pression d'éclatement après le

15

choc soit au moins égale à 80% de la valeur de la pression d'éclatement mesurée sur le tube avant le test de choc.

Tableau III

- 5 Perméabilité statique à l'essence M15 à 60°C réalisée sur films de 200µm d'épaisseur (l'essence M15 est composée de 15% de Méthanol, 42.5% de Toluène et de 42.5% d'Isooctane)

Film N°	Mélange de Polymères ou polymère témoin	Perméabilité en g / m ² .24 heures mesurée puis calculée pour une épaisseur du film ramenée à 1 mm
1	KYNAR®720 / ABC1* (85/15)	13
2	KYNAR®720 / ABC1* (80/20)	23
3	KYNAR®720 / ABC1* (75/25)	35
4**	PA12	473
5**	EVOH	36

** Films témoins pour comparaison

10

Commentaires :

Le tube tricouche réalisé à partir de la formulation Témoin 1, dont la couche interne est en KYNAR®710 ne résiste pas au choc GM à - 40°C. En revanche, les tubes réalisés dans les mêmes conditions, à partir des mélanges contenant respectivement 15% et 25% de tribloc ABC1* résiste au test de choc GM à - 40°C. Cette résistance particulière ne peut être attribuée aux seuls diblocs PS-PB (BC1) présents dans le produit ABC1* comme le montre le résultat de choc réalisé sur le tube réalisé à partir du témoin2. Nous constatons donc que cette résistance particulière aux chocs est due à la présence des triblocs PMMA-PB-PS décrits précédemment.

Les essais réalisés en substituant le KYNAR®720 au KYNAR®710 illustrent le même résultat : le témoin 3 casse, les formulations 3 et 4 à base de tribloc ABC1* ne casse pas. De plus, des essais supplémentaires ont été réalisés en ajoutant au PVDF soit du Core shell seul (Témoin 4) soit du Core

25

Shell et du plastifiant (Témoin 5). Ces additifs sont connus pour améliorer grandement la résistance aux chocs à basse température du PVDF. De façon surprenante, nous constatons que les structures réalisées à partir de ces deux témoins ne résistent pas au test de choc GM à - 40 C. De plus, l'addition de
5 plastifiant n'est de toute façon pas souhaitable car le plastifiant est extrait par l'essence.

Le tube tricouche PA12 / liant1 / PA12 a un comportement très satisfaisant au choc GM à - 40°C, aucun des tubes ne casse. Il est en cela aussi satisfaisant que les formulations revendiquées dans la présente invention.
10 Cependant, la couche interne (en contact avec l'essence) est dans ce cas en PA12, or ce polymère est beaucoup moins barrière à l'essence que les formulations revendiquées comme le démontre les résultats de perméabilité reportés dans le tableau III (le PA12 est de 15 à 30 fois plus perméables que les compositions revendiquées). De plus, un polyamide contient toujours des
15 oligomères (et dans ce cas précis du plastifiant), ces produits sont extraits par l'essence. La structure multicouche présente donc des extractibles, ce qui n'est pas satisfaisant pour l'application.

Témoin 6 et formulations 5 et 6 : La viscosité de ces produits n'est pas adaptée à la coextrusion de tubes fins de diamètre extérieur 8mm et d'épaisseur
20 1 mm dans des conditions industrielles. En revanche, ce type de composition pourrait être utilisé pour réaliser des structures différentes et notamment des tubes plus gros ou plus épais.

Dans tous les cas, l'adhésion est parfaite entre la couche interne (formulation revendiquée dans la présente invention) et la couche de liant
25 Ces résultats démontrent qu'il est possible avec les formulations décrites dans l'invention de réaliser des structures multicouches (en particulier tricouche) qui résistent au test de choc GM213M à - 40°C, dont la couche en contact avec l'essence est très majoritairement constituée de PVDF, et qui conserve un excellent comportement barrière à l'essence.

30 Dans les exemples cités dans ce brevet les épaisseurs des différentes couches des tubes ont été maintenues constantes, ces épaisseurs peuvent varier. Pour préciser les caractéristiques des tubes tricouches qui peuvent être

réalisés dans le cadre de cette invention, on peut citer les plages dans lesquelles les épaisseurs peuvent être choisies :

- Couche 1 en PVDF + tribloc : de 25 à 400 μm , de manière avantageuse entre 50 et 300 μm et de préférence de 75 à 200 μm .

5 - Couche 2 de liant, couche assurant une excellente adhésion entre la couche 1 et la couche extérieure en PA : de 10 à 200 μm et de préférence de 25 à 100 μm .

- Couche 3 en PA : le complément pour obtenir l'épaisseur finale souhaitée de la paroi du tube.

10 La structure n'est pas forcément tricouche : elle peut avoir seulement 2 couches, l'adhésion entre les 2 couches étant assurée alors par l'addition d'un composé acrylique fonctionnel à la couche de PVDF + tribloc ou encore par en choisissant un tribloc ABC capable d'assurer une bonne adhésion sur polyamide.

Exemples de structure 2 couches, tubes dicouches :

15 a- PA/ polymère fluoré + tribloc ABC + composé acrylique fonctionnel

b- PA/ polymère fluoré + tribloc ABC + composé acrylique fonctionnel + noir de carbone électroconducteur.

Exemples de structure 3 couches, tubes tricouches :

a- PA / liant/ polymère fluoré + tribloc ABC

20 b- PA / liant / polymère fluoré + tribloc ABC + noir de carbone électroconducteur

Exemples de structure 4 couches, tubes quadricouches :

a- PA / liant / polymère fluoré / polymère fluoré + tribloc ABC + noir de carbone électroconducteur.

25 b- PA / liant / polymère fluoré + tribloc ABC / polymère fluoré + tribloc ABC + noir de carbone électroconducteur.

Eventuellement, la couche de liant peut également contenir des triblocs ABC.

REVENDEICATIONS

1. Tube ayant dans sa direction radiale, de l'intérieur vers l'extérieur, une couche dite intérieure, à base d'une résine (ou polymère) fluorée et destinée
5 à entrer en contact avec un fluide circulant, caractérisé en ce que la couche intérieure est formée d'un mélange comportant une résine fluorée thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc ABC, les trois blocs A, B, et C étant reliés entre eux dans cet ordre, chaque bloc étant soit un
10 homopolymère soit un copolymère obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères, le bloc A étant relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente, et en ce que :

- le bloc A est compatible avec la résine fluorée,
- 15 - le bloc B est incompatible avec la résine fluorée et est incompatible avec le bloc A,
- le bloc C est incompatible avec la résine fluorée, le bloc A et le bloc B.

2. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est dicouche et comporte une couche extérieure en polyamide ou en un mélange de
20 polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, la couche intérieure et la couche en polyamide ou à matrice polyamide étant solidaires.

3. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est dicouche et comporte une couche extérieure en polyamide ou en un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, la couche intérieure et la
25 couche en polyamide ou à matrice polyamide étant rendues solidaires par l'ajout d'un composé acrylique fonctionnel au mélange de la couche intérieure.

4. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est tricouche et comporte une couche extérieure en polyamide ou en un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, la couche intérieure et la
30 couche en polyamide ou à matrice polyamide étant rendues solidaires par un liant d'adhésion disposé entre elles.

5. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est multicouche et comporte une couche en polyamide ou en un mélange de

polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, la couche intérieure et la couche en polyamide ou à matrice polyamide étant rendues solidaires par une succession de couches intermédiaires qui, chacune, est solidaire de ses couches adjacentes.

5 6. Tube selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le copolymère tribloc ABC contient, comme produits secondaires de sa synthèse, un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C.

7. Tube selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le copolymère tribloc ABC contient, comme produits secondaires de sa synthèse,
10 un copolymère dibloc A-B et éventuellement de l'homopolymère A.

8. Tube selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mélange de la couche intérieure contient une charge dispersée de noir de carbone électroconducteur en une quantité suffisante pour conférer à cette couche intérieure une conductivité surfacique inférieure ou égale à $10^9 \Omega$ et de
15 préférence inférieure ou égale à $10^6 \Omega$.

9. Tube selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le mélange de la résine fluorée thermoplastique semi-cristalline et du copolymère tribloc ABC avec éventuellement les produits secondaires de sa synthèse, contient en poids au moins 50 % et de préférence de 70 à 97 % de résine(s)
20 fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids du copolymère tribloc de masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) supérieure ou égale à 20000 g.mol^{-1} , et de préférence comprise entre 50000 et $200000 \text{ g.mol}^{-1}$, avec éventuellement ses produits secondaires, constitué de :

- 20 à 93 et de préférence de 30 à 70 parties en poids de séquences A,
- 25 - 5 à 68 et de préférence de 10 à 40 parties en poids de séquences B,
- 2 à 65 et de préférence de 5 à 40 parties en poids de séquences C,

les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) fluorées(s) avec le copolymère à blocs et éventuellement ses produits secondaires, sans tenir compte dans ces pourcentages de la présence
30 éventuelle d'autres additifs.

10. Tube selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la résine fluorée est choisie parmi :

- les homo- et copolymères de fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère fluoré tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3), le tétrafluoroéthylène (TFE),
- 5 - les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3),
- les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2 et/ou VF3.
- 10 11. Tube selon la revendication 10, caractérisé en ce que la résine fluorée est du Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF).
- 12. Tube selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le bloc B a une température de transition vitreuse $Tg(B)$, mesurée par analyse thermique différentielle, allant de -100°C à -50°C .
- 15 13. Tube selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le bloc B est choisi parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, partiellement ou totalement hydrogénés.
- 20 14. Tube selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le bloc C a une température de transition vitreuse $Tg(C)$ ou une température de fusion $Tf(C)$ supérieure à la $Tg(B)$ du bloc B.
- 15. Tube selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le bloc A est choisi parmi les homo- et copolymères d'(alkyl)acrylate d'alkyle et
25 par exemple de méthacrylate de méthyle (MAM) et/ou d'acrylate de méthyle ou d'éthyle et/ou celles dérivant d'acétate de vinyle.
- 16. Tube selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le bloc A est du Poly(méthacrylate de méthyle (PMMA)).
- 17. Tube selon la revendication 16, caractérisé en ce que le PMMA est
30 syndiotactique et sa température de transition vitreuse $Tg(A)$, mesurée par analyse thermique différentielle, est de $+120^{\circ}\text{C}$ à $+140^{\circ}\text{C}$.
- 18. Tube selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le tribloc ABC est du Poly (méthyle méthacrylate-*b*-butadiène-*b*-styrène).

19. Tube quadricouche selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par la structure suivante :

PA / liant / polymère fluoré / polymère fluoré + tribloc ABC + noir de carbone électroconducteur.

5 20. Tube quadricouche selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par la structure suivante :

PA / liant / polymère fluoré + tribloc ABC / polymère fluoré + tribloc ABC + noir de carbone électroconducteur.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 F16L11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F16L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 858 492 A (RIES HANS ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) column 1, line 7 - line 9 column 2, line 1 - line 2 column 2, line 66 -column 3, line 6	1
A	US 5 500 263 A (ROEBER STEFAN ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) column 1, line 6 - line 10 column 2, line 42 - line 48 abstract	1
A	EP 0 637 509 A (NITTA MOORE CO LTD) 8 February 1995 (1995-02-08) abstract	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2000

Date of mailing of the international search report

15/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Budtz-Olsen, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/FR 00/01578

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 10 159 A (TOKAI RUBBER IND LTD) 7 October 1993 (1993-10-07) abstract	1
A	EP 0 551 094 A (PILOT IND INC) 14 July 1993 (1993-07-14) page 3, line 38 - line 41 claim 6	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5858492 A	12-01-1999	DE 19507026 A BR 9600857 A CA 2170579 A EP 0729830 A JP 8252891 A	05-09-1996 30-12-1997 02-09-1996 04-09-1996 01-10-1996
US 5500263 A	19-03-1996	DE 4310884 A BR 9400382 A CA 2114484 A DE 59404693 D EP 0618390 A ES 2110127 T JP 2525554 B JP 6305095 A	06-10-1994 22-11-1994 03-10-1994 15-01-1998 05-10-1994 01-02-1998 21-08-1996 01-11-1994
EP 0637509 A	08-02-1995	JP 7096564 A US 6089278 A	11-04-1995 18-07-2000
DE 4310159 A	07-10-1993	JP 2578705 B JP 6031877 A FR 2689956 A FR 2694619 A US 5937911 A	05-02-1997 08-02-1994 15-10-1993 11-02-1994 17-08-1999
EP 0551094 A	14-07-1993	AT 165273 T AU 665598 B AU 3101493 A BR 9300057 A CA 2086032 A,C DE 69318043 D DE 69318043 T ES 2114959 T JP 5245989 A JP 8005167 B KR 190411 B MX 9300020 A US 5759329 A US 5958532 A US 5554425 A US 5500257 A US 5916404 A	15-05-1998 11-01-1996 08-07-1993 13-07-1993 07-07-1993 28-05-1998 13-08-1998 16-06-1998 24-09-1993 24-01-1996 01-06-1999 28-02-1994 02-06-1998 28-09-1999 10-09-1996 19-03-1996 29-06-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demr Internationale No
PCT/FR 00/01578

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 F16L11/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 F16L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 858 492 A (RIES HANS ET AL) 12 janvier 1999 (1999-01-12) colonne 1, ligne 7 - ligne 9 colonne 2, ligne 1 - ligne 2 colonne 2, ligne 66 - colonne 3, ligne 6	1
A	US 5 500 263 A (ROEBER STEFAN ET AL) 19 mars 1996 (1996-03-19) colonne 1, ligne 6 - ligne 10 colonne 2, ligne 42 - ligne 48 abrégé	1
A	EP 0 637 509 A (NITTA MOORE CO LTD) 8 février 1995 (1995-02-08) abrégé	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Budtz-Olsen, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demo Internationale No
PCT/FR 00/01578

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 43 10 159 A (TOKAI RUBBER IND LTD) 7 octobre 1993 (1993-10-07) abrégé	1
A	EP 0 551 094 A (PILOT IND INC) 14 juillet 1993 (1993-07-14) page 3, ligne 38 - ligne 41 revendication 6	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01578

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5858492 A	12-01-1999	DE 19507026 A	05-09-1996
		BR 9600857 A	30-12-1997
		CA 2170579 A	02-09-1996
		EP 0729830 A	04-09-1996
		JP 8252891 A	01-10-1996
US 5500263 A	19-03-1996	DE 4310884 A	06-10-1994
		BR 9400382 A	22-11-1994
		CA 2114484 A	03-10-1994
		DE 59404693 D	15-01-1998
		EP 0618390 A	05-10-1994
		ES 2110127 T	01-02-1998
		JP 2525554 B	21-08-1996
		JP 6305095 A	01-11-1994
EP 0637509 A	08-02-1995	JP 7096564 A	11-04-1995
		US 6089278 A	18-07-2000
DE 4310159 A	07-10-1993	JP 2578705 B	05-02-1997
		JP 6031877 A	08-02-1994
		FR 2689956 A	15-10-1993
		FR 2694619 A	11-02-1994
		US 5937911 A	17-08-1999
EP 0551094 A	14-07-1993	AT 165273 T	15-05-1998
		AU 665598 B	11-01-1996
		AU 3101493 A	08-07-1993
		BR 9300057 A	13-07-1993
		CA 2086032 A,C	07-07-1993
		DE 69318043 D	28-05-1998
		DE 69318043 T	13-08-1998
		ES 2114959 T	16-06-1998
		JP 5245989 A	24-09-1993
		JP 8005167 B	24-01-1996
		KR 190411 B	01-06-1999
		MX 9300020 A	28-02-1994
		US 5759329 A	02-06-1998
		US 5958532 A	28-09-1999
		US 5554425 A	10-09-1996
		US 5500257 A	19-03-1996
		US 5916404 A	29-06-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)